

УДК 541.124/128+539.122:534.242+539.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ПРИСУТСТВИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ КАТИОНОВ ОЛОВА, СУРЬМЫ ИЛИ ТЕЛЛУРА, В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ Cr_2O_3 С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.И. Морозова, И.И. Кулакова, М.И. Афанасов, П.Б. Фабричный

(кафедра радиохимии; e-mail pf@radio.chem.msu.ru)

Проведено сравнение каталитических свойств образцов Cr_2O_3 , содержащих ионы ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te на поверхности кристаллитов. Для всех образцов, включая эталон, не содержащий добавок, при повышении температуры на графике изменения логарифма удельной скорости реакции $\ln W$ в зависимости от $1/T$ наблюдается излом. При последующем понижении температуры ход зависимости $\ln W - 1/T$ сохраняется в случае эталона и теллурсодержащего образца, в то время как для образцов с добавками олова и сурьмы эта зависимость становится линейной во всем исследованном интервале температур. Мессбауэровские измерения *in situ* показали, что в отличие от ионов Te^{4+} , сохраняющих в условиях катализа свое валентное состояние, ионы Sn^{4+} и Sb^{5+} восстанавливаются до Sn^{2+} и Sb^{3+} . Находясь на граничной поверхности кристаллитов, ни один из изоэлектронных катионов Sn^{2+} , Sb^{3+} и Te^{4+} не повлиял значимым образом на энергию активации реакции дегидратации. Это объясняется тем, что все они занимают позиции с низким координационным числом, не позволяющим образовывать связи с ОН-группами, входящими в состав активных центров.

В литературе описаны многочисленные примеры использования мессбауэровской спектроскопии для изучения катализаторов, процессов их формирования, состава нанесенной фазы, валентного состояния и химических связей, образуемых мессбауэровским компонентом исследуемой системы [1]. В более поздних работах было показано [2], что в случае катализаторов, представляющих собой магнитно-упорядоченные вещества, новые возможности открывает применение метода “мессбауэровского диамагнитного зонда”. Это обусловлено тем, что в таких веществах зондовый диамагнитный катион подвергается спиновой поляризации, создаваемой его магнитно-активными соседями. В результате на ядро зондового катиона начинает действовать магнитное поле H , значение которого становится параметром, специфически чувствительным к катионному окружению и позволяющим контролировать позиции, занимаемые соответствующими примесными ионами.

Выполненные к настоящему времени исследования сверхтонких взаимодействий диамагнитных примесей методом мессбауэровской спектроскопии относились главным образом к оксидным соединениям 3d-металлов с добавками ^{119}Sn . Среди указанных соединений особое место занимает оксид хрома (III) – антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 308 \text{ K}$ [3]. Было показано [4, 5], что распределение олова в нем относительно поверхности кристаллитов зависит

от природы газа, в котором осуществляют отжиг образца. Если отжиг проводят на воздухе, олово оказывается в объеме кристаллитов, имея степень окисления +4. Отжиг в водороде приводит к полному переходу олова из объема на поверхность, где оно стабилизируется в степени окисления +2. Это позволило получать образцы Cr_2O_3 с различными распределениями указанного примесного компонента, надежно контролируемые с помощью мессбауэровских спектров. Такие образцы были использованы для изучения модифицирующего действия добавок олова в некоторых каталитических реакциях. Так, в работе [6], посвященной исследованию окисления монооксида углерода кислородом, была получена информация, подтверждающая вывод о том, что активными центрами являются поверхностные вакансии кислорода; присутствие по соседству с ними ионов Sn^{4+} повышает энергию активации [7]. С другой стороны, исследование дегидратации изопропанола показало, что находящиеся в объеме кристаллитов Cr_2O_3 ионы $^{119}\text{Sn}^{4+}$, а также изоэлектронные мессбауэровские ионы $^{121}\text{Sb}^{5+}$ и $^{125}\text{Te}^{6+}$ не влияют на значение энергии активации, однако их присутствие в разной степени сказывается на удельной активности катализатора [8]. Этот эффект был объяснен переходом части вакансий хрома с поверхности в объем, где вероятность их связывания с примесным катионом зависит от его степени окисления.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможного влияния катионов указанных элементов на каталитические свойства оксида хрома в этой модельной реакции в случае, когда они находятся на поверхности кристаллитов.

Экспериментальная часть

Образцы Cr_2O_3 получали методом осаждения по стандартной методике приготовления катализаторов [9]. Для этого к водному раствору аммиака при перемешивании приливали нагретый до 353 К раствор ацетата хрома (III) без добавок или с предварительно введенным в него рассчитанным количеством примесного иона (табл. 1). Полученные осадки гидратированного оксида хрома (III), как без добавок, так и содержащие соосажденные ионы Sn^{4+} , Sb^{5+} или Te^{6+} , отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 2 сут при комнатной температуре. Для локализации исследуемых примесных катионов на поверхности кристаллитов Cr_2O_3 образцы отжигали в атмосфере водорода (условия указаны в табл. 1). Отжиг проводили в специальном реакторе, снабженном ячейкой для проведения мессбауэровских измерений в реакционной атмосфере.

Мессбауэровские спектры получали на спектрометре электродинамического типа. При проведении измерений на ядрах ^{121}Sb и ^{125}Te источники резонансного излучения ($\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $^{125}\text{Sb}(\text{Cu})$) охлаждали до 100 К; в случае измерений на ядрах ^{119}Sn источник ($\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$) находился при комнатной температуре. Величины изомерных сдвигов δ приведены относительно указанных источников; значения всех обсуждаемых мессбауэровских параметров относятся к образцам, находящимся при 100 К. Для обработки спектров применяли программу расчета параметров комбинированного магнитного и квадрупольного взаимодействия в рамках полного гамилтониана сверхтонкого взаимодействия [10].

Удельную поверхность определяли газо-хроматографическим методом по тепловой десорбции азота [11], в качестве эталона использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью 54 $\text{м}^2/\text{г}$. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Каталитическую активность образцов в дегидратации изопропанола изучали импульсным методом [12]. Каталитическая установка была собрана на базе хроматографа ЛХМ-5РД. Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 0,3 см и длиной 15 см. Катализатор (масса около 100 мг, диаметр частиц 0,25–0,50 мм) помещали в середине трубки (длина слоя около 1 см) между двумя слоями бито-

Т а б л и ц а 1

Состав, условия отжига и величины удельной поверхности образцов катализаторов Cr_2O_3

Добавка	Атомное соотношение, R (добавка/Cr)	Условия отжига в водороде		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		время, ч	температура, К	
–	–	10	1173	8
^{119}Sn	0,003	10	1173	8
^{121}Sb	0,004	10	1073	17
^{125}Te	0,005	24	973	7

го кварца, закрепленными с обеих сторон стекловатой. Величина дозы изопропанола во всех опытах составляла 1 мкл. Реакция протекала при температуре 520–720 К. Анализ катализата проводили на колонке (длина 3 м, диаметр 0,3 см), заполненной полисорбтом, температура колонки 373 К. В качестве детектора использовали катарометр. Скорость газаносителя (гелия) составляла 0,4 мл/с.

Предварительные эксперименты показали, что реакция протекает в кинетической области при величинах конверсии спирта до 20%. Удельную активность катализаторов W (моль/с· м^2) рассчитывали по формуле

$$W = v \omega / m S V,$$

где v – количество продукта реакции (воды), моль; ω – объемная скорость газа-носителя, мл/с; m – масса катализатора, г; S – удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$; V – объем катализатора, мл.

Значения кажущейся энергии активации определяли для всех образцов по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости $\ln W = f(1/T)$.

Результаты и их обсуждение

Значения параметров мессбауэровских спектров (изомерных сдвигов δ и константы квадрупольного взаимодействия $eV_{zz}Q$) образцов, отожженных в атмосфере водорода и измеренных *in situ* после отжига (табл. 2), соответствуют ионам Sn^{2+} , Sb^{3+} и Te^{4+} , находящимся в окружении ионов кислорода в позициях с низким координационным числом [5, 13, 14]. Сравнение значений магнитных полей на ядрах указанных катионов с имеющимися литературными данными свидетельствует о локализации этих катионов непосредственно на поверхности*

*В случае локализации катионов в объеме кристаллитов наблюдаемые магнитные поля на ядрах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te равны 140, 175 и 132 кЭ соответственно [8].

Т а б л и ц а 2

Параметры мессбауэровских спектров образцов после отжига в H_2 при 100 К

Добавка	Измерения в атмосфере H_2			Измерения после окисления на воздухе		
	δ , мм/с	$eV_{z,z}Q$, мм/с	H , кЭ	δ , мм/с	$eV_{z,z}Q$, мм/с	H , кЭ
^{119}Sn	$2,78 \pm 0,03$	$+4,2 \pm 0,1$	41 ± 1	$0,11 \pm 0,03$	0	110 ± 1
^{121}Sb	$-11,0 \pm 0,1$	$+19 \pm 1$	30 ± 5	$0,10 \pm 0,05$	$+2,7 \pm 1,6$	61 ± 4
^{125}Te	$0,6 \pm 0,1$	$+12,1 \pm 0,2$	50 ± 5	$0,6 \pm 0,1$	$+12,1 \pm 0,2$	50 ± 5

кристаллитов Cr_2O_3 . В работах [5, 13, 14] было установлено, что при контакте с воздухом поверхностные ионы олова быстро окисляются до Sn^{4+} уже при комнатной температуре, для окисления ионов Sb^{3+} требуется небольшой нагрев (~ 400 К), в то время как ионы Te^{4+} сохраняют степень окисления даже при значительно более высоких температурах ($T \sim 770$ К). С учетом этих данных в настоящей работе перед проведением каталитических экспериментов образцы с добавками олова или теллура после извлечения из реактора на воздух не подвергали никакой дополнительной обработке, в то время как образцы, содержащие сурьму, нагревали в течение 1 ч при 400 К. Контрольные мессбауэровские измерения подтвердили, что добавки в катализаторах перед началом катализа находились в виде Sn^{4+} , Sb^{5+} и Te^{4+} (см. табл. 2).

На графиках, отражающих изменение каталитической активности в реакции дегидратации изопропанола с повышением температуры, во всех случаях можно выделить две области (рис. 1, 2). В первой их них, отвечающей низким значениям температуры ($T \leq 610$ К), каталитическая активность при повышении температуры растет медленно (кажущиеся значения энергии активации составляют 10–30 кДж/моль). В узком интервале значений $T = 610\text{--}620$ К наблюдается резкое увеличение угла наклона графика к оси $1/T$, а при $T \geq 620$ К зависимость $\ln W = f(1/T)$ вновь становится линейной (вторая область). Приведенные в табл. 3 значения удельной скорости реакции и энергии активации относятся ко второй области.

О нелинейном характере изменения $\ln W = f(1/T)$ в случае дегидратации изопропанола уже сообщалось ранее [15]. В общем случае это может быть связано с различными причинами, в частности, с изменением химического и фазового состава катализатора, размера и текстуры его частиц и т.д. [16]. В нашем случае изменения фазового состава и текстуры катализатора маловероятны. Действительно, для Cr_2O_3 известна единственная кристаллическая

модификация (структура типа корунда), поэтому нельзя предположить, чтобы в этом веществе под воздействием реакционной среды могли происходить какие-либо фазовые переходы. Изменение текстуры катализатора возможно при проведении катализа в течение длительного времени при высоких температурах. В наших условиях такие изменения не могут быть существенными: выдерживание в течение 3–5 ч при температуре катализа (550–750 К) исключает возможность заметного спекания и явно недостаточно для рекристаллизации катализаторов, полу-

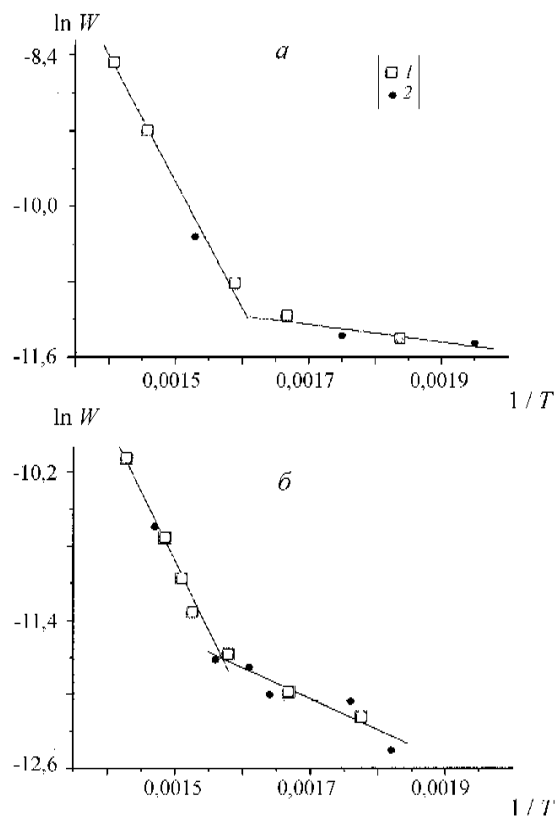


Рис. 1. Температурные зависимости удельной каталитической активности образцов Cr_2O_3 : а - без добавок, б - с примесными ионами теллура: 1 - значения, полученные при увеличении температуры; 2 - значения, полученные при последующем уменьшении температуры

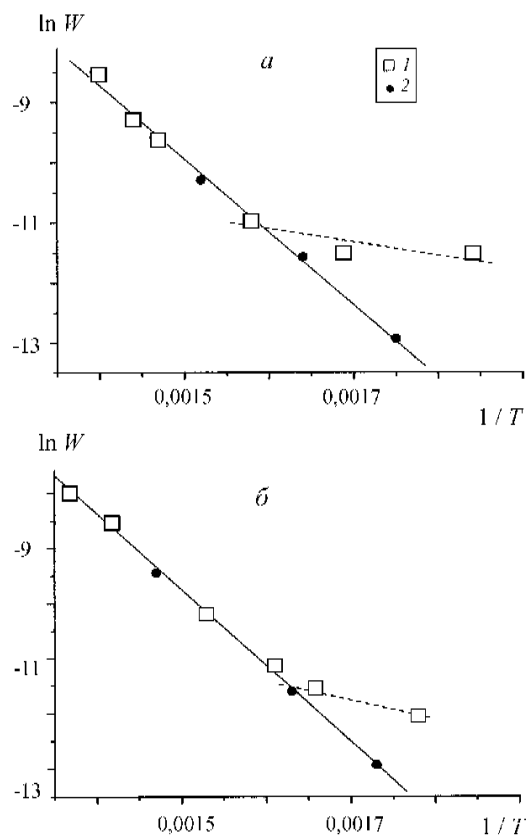


Рис. 2. Температурные зависимости удельной каталитической активности образцов Sn_2O_3 : *a* - с примесными ионами сурьмы, *b* - с примесными ионами олова: 1 - значения, полученные при увеличении температуры; 2 - значения, полученные при последующем уменьшении температуры

ченных в более жестких условиях (10-часовая обработка при 973–1173 К). Стабильность работы катализатора подтвердил специально поставленный эксперимент: изменения каталитической активности при 720 К не происходило в течение по меньшей мере 40 мин (10 импульсов).

Таким образом, логично предположить, что зависимость $\ln W = f(1/T)$ обусловлена изменениями, затрагивающими непосредственно поверхностный слой катализатора. Принимая во внимание, что излом на графике проявляется как в присутствии добавок, так и без них и отвечающие ему температуры для разных образцов весьма близки, можно предположить, что речь идет о процессе, общем для всех исследованных катализаторов. Таким процессом может быть адсорбция-десорбция воды. Постепенное увеличение видимой скорости реакции (определяемой по количеству воды в катализате) при постоянной температуре (в области до ~610 К) в зависимости от номера импульса обусловлено тем, что часть выделяющейся в реакции воды адсорбиру-

ется катализатором. В первом импульсе вода практически не определяется, далее в течение нескольких импульсов количество определяемой воды быстро возрастает, после чего наблюдается постепенное замедление, и через несколько импульсов количество воды перестает зависеть от номера импульса*, что свидетельствует о достижении стационарной активности катализатора. При более высоких значениях температуры константа равновесия адсорбции воды уменьшается, и достижение стационарного состояния происходит быстрее. В результате наблюдаемая скорость реакции перестает зависеть при $T \geq 620$ К от номера импульса.

Вывод о сильной адсорбции воды при низкой температуре и уменьшении ее адсорбции при повышении температуры был также сделан в работе [17] при исследовании дегидратации изопропанола на Al_2O_3 . Таким образом, существование двух областей на кривой $\ln W = f(1/T)$ можно объяснить влиянием адсорбции воды при низкой температуре и отсутствием этого влияния при высокой температуре.

Низкая пористость образцов, имеющих невысокую удельную поверхность (см. табл. 1), позволяет пренебречь капиллярной конденсацией воды на катализаторе. Адсорбцию другого продукта реакции – пропилена – также можно не учитывать [18]. Это позволяет предположить, что при последующем понижении температуры смещение адсорбционно-десорбционного равновесия в сторону увеличения поверхностной концентрации воды должно приводить к обратимому изменению $\ln W = f(1/T)$. Данное предположение согласуется с ходом зависимостей $\ln W = f(1/T)$ для эталона и катализатора с добавками Te^{4+} , но не объясняет сохранение линейного изменения $\ln W$ при низких температурах для образцов с добавками олова или сурьмы (рис. 2). Повидимому, в поверхностном слое двух последних

Т а б л и ц а 3

Каталитические свойства образцов

Добавка	$W \cdot 10^5$, моль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) при двух значениях температуры, К		Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
	623	673	
–	1,5±0,5	6,2±2,1	101±17
^{119}Sn	1,4±0,5	5,9±2,0	103±17
^{121}Sb	1,4±0,5	7,3±2,4	115±19
^{125}Te	0,47±0,16	2,1±0,7	106±18

*Именно это количество воды использовали для расчета удельной скорости реакции.

образцов при температуре выше 610–620 К происходят дополнительные изменения, сохраняющиеся в дальнейшем при понижении температуры. Такое предположение было подтверждено мессбауэровскими измерениями *in situ*, проведенными после обработки катализатора в условиях, моделирующих условия реакции на импульсной каталитической установке. Полученные значения изомерных сдвигов, $\delta(^{119}\text{Sn}) = 2,80 \pm 0,05$ мм/с и $\delta(^{121}\text{Sb}) = -11,2 \pm 0,1$ мм/с, однозначно указывают на то, что олово и сурьма в условиях катализа восстанавливаются до Sn^{2+} и Sb^{3+} .

Выявленный факт восстановления ионов сурьмы и олова (делающего их изоэлектронными иону Te^{4+}) позволяет объяснить причину того, что кажущиеся значения энергии активации (табл. 3) в случае всех изученных добавок примерно одинаковы и близки к величине, полученной для эталонного образца, а также к приведенной в работе [19] для Cr_2O_3 , синтезированного в аналогичных условиях. Действительно, с одной стороны, согласно имеющимся литературным данным, реакция дегидратации изопропанола протекает с участием мостиковой гидроксильной группы, связывающей два поверхностных катиона Cr^{3+} [20] (схема).

С другой стороны, анализ значений констант квадрупольного взаимодействия: $eV_{zz}Q_{3/2} = +4,1 \pm 0,1$ мм/с для $^{119}\text{Sn}^{2+}$, $eV_{zz}Q_{5/2} = +18,9 \pm 0,4$ мм/с для $^{121}\text{Sb}^{3+}$ и $eV_{zz}Q_{3/2} = +12,1 \pm 0,2$ мм/с для $^{125}\text{Te}^{4+}$, и их сочетания с изомерными сдвигами свидетельствует о сильной асимметрии электронной плотности в окружении этих катионов. Это проявляется в том, что неподеленная электронная пара поверхностных катионов Sn^{2+} , Sb^{3+} и Te^{4+} имеет сильно выраженный *p*-характер и является стереохимически активной, т.е. занимает место лиганда. Стереохимическая активность неподеленной электронной пары означает, что эти катионы добавок связаны с меньшим числом лигандов, чем другие поверхностные катионы и соответственно поверхностная гидроксильная группа не должна находиться в составе координационной сферы ни Sn^{2+} , ни Sb^{3+} , ни Te^{4+} . Поэтому, хотя эти катионы, являясь частью каталитической системы [21], способны влиять на каталитический процесс, они не могут входить непосредственно в состав активных центров, и, следовательно, присут-

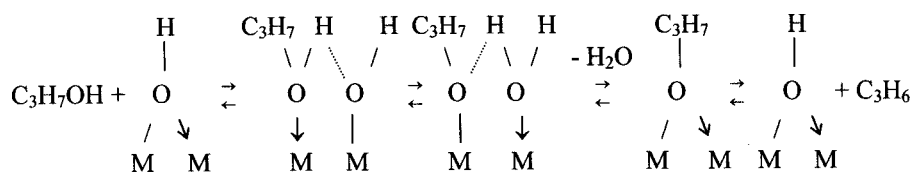
ствие этих примесей не должно сказываться на энергии активации.

Остается, однако, неясным, каким образом восстановление ионов олова и сурьмы, не входящих в состав активных центров, способно тем не менее влиять на изменение каталитической активности. На данном этапе можно лишь предположить, что восстановление катионов Sn^{4+} и Sb^{5+} приводит к отщеплению решеточного кислорода, связанного не только с ними, но и с соседними катионами хрома, тем самым повышая координационную ненасыщенность последних. Это может усилить адсорбцию как воды, так и изопропилового спирта по крайней мере на некоторых соседних центрах катализа, а изменение теплот адсорбции и их соотношения в свою очередь может повлиять на температуру перехода из одной области зависимости $\ln W = f(1/T)$ в другую. Поскольку в условиях настоящего исследования этот переход не проявился при охлаждении, его температура должна лежать ниже 520 К.

Исследование образца, содержащего Te^{4+} , показало, что его активность ниже, чем у других образцов (табл. 3). Поскольку значения E_a оказались не зависящими от природы примесного катиона, уменьшение активности может быть обусловлено уменьшением числа активных центров. Так как из всех трех добавок лишь ионы Te^{4+} имеют более высокую степень окисления, чем катионы Cr^{3+} , компенсация избыточного заряда Te^{4+} может происходить за счет удаления иона водорода гидроксильной группы (т.е. переходом поверхностной группировки $-\text{OH}^{\delta-}-$ в $-\text{O}^{\delta-}-$) и, соответственно, приводить к уменьшению числа активных центров. С этих позиций следовало бы, напротив, ожидать увеличения удельной активности в случае образца, содержащего на поверхности ионы Sn^{2+} (по сравнению с эталоном или образцом с добавкой Sb^{3+}). Отсутствие соответствующего эффекта позволяет предположить, что не содержащие олова участки поверхности недостаточно быстро «откликаются» на переход $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$.

Таким образом, результаты настоящего исследования позволяют сделать два основных вывода: 1) тот факт, что примесная добавка находится на граничной поверхности, не является достаточным

С х е м а



условием для изменения энергии активации каталитического процесса; 2) присутствие поверхностных примесных катионов, способных менять свое ва-

лентное состояние, может стать причиной нарушения обратимого хода температурной зависимости скорости реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-03-32872а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dumesic J.A., Topsue N.* // *Advances in Catalysis*. 1977. **26**. P.121.
2. *Афанасов М.И., Фабричный П.Б.* // *Рос. хим. жур.* 1996. **40**. С.54.
3. *Foner S.* // *J. Phys. Radium*. 1949. **20**. P.336.
4. *Fabritchnyi P.B., Fefilatiev L.P.* // *Solid State Comm.* 1978. **28**. P.513.
5. *Фабричный П.Б., Процкий А.Н., Горьков В.П., Тран Мин Дюк, Демазо Ж., Хагенмюллер П.* // *Журн. exper. и теорет. физики*. 1981. **81**. С.1145.
6. *Fabritchnyi P.B., Sudakova N.R., Gorkov V.P., Berentsveig V.V., Demazeau G., Hagenmuller P.* // *Mater. Res. Bull.* 1993. **28**. P.179.
7. *Miyamoto A., Ui T., Murakami Y.* // *J.Catal.* 1983. **80**. P.106.
8. *Морозова Н.И., Кулакова И.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б.* // *Кинетика и катализ (в печати)*.
9. *Дзисько В.А.* Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983. С. 66, 74.
10. *Горьков В.П., Делягин Н.Н., Крылов В.И., Нестеров В.В., Чечина А.А.* // *Обработка и интерпретация физических экспериментов*. М., 1979.
11. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии*. М., 1973. С.214.
12. *Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д.* Основы применения хроматографии в катализе. М., 1972. С. 183.
13. *Afanasov M.I., Korolenko M.V., Danot M., Fabritchnyi P.B.* // *Solid State Comm.* 2002. **124**. P.407.
14. *Афанасов М.И., Рябчиков А.А., Короленко М.В., Морозова Н.И., Фабричный П.Б.* // *Изв.РАН. Сер. физич.* 2001. **65**. С. 1035.
15. *Комаров В.А., Абдулаева С.А., Черникова Е.А.* // *Кинетика и катализ*. 1962. **3**. С. 920.
16. *Буянов Р.А.* // *Кинетика и катализ*. 1987. **28**. С. 157.
17. *Якерсон В.И., Розанов В.В.* Исследование каталитических систем методами термодесорбции и термографии. М., 1974.
18. *Larsen G., Lotero E., Petkovic L.M., Shobe D.S.* // *J. Catal.* 1997. **169**. P. 67.
19. *Баландин А.А., Рождественская И.Д., Слинкин А.А.* // *Докл. АН СССР*. 1960. **134**. С. 110.
20. *Moravek V., Kraus M., Malysheva L.V., Paukshtis E.A., Yurchenko E.N.* // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1988. **53**. P. 459.
21. *Руденко А.П.* // *Синергетика. Труды семинара. Естественнонаучные, социальные и гуманитарные аспекты*. Т. 2. М., 1999. С. 17.

Поступила в редакцию 15.02.05

IMPACT OF SURFACE-LOCATED TIN, ANTIMONY OR TELLURIUM CATIONS ON THE DEHYDRATION OF ISOPROPANOL IN THE PRESENCE OF Cr_2O_3 CATALYST INVESTIGATED BY MEANS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY

N.I. Morozova, I.I. Kulakova, M.I. Afanasov, P.B. Fabritchnyi

(Division of Radiochemistry)

Catalytic properties of various samples containing ^{119}Sn , ^{121}Sb or ^{125}Te cations immediately on the surface of Cr_2O_3 crystallites are compared in the reaction of dehydration of isopropanol. For all the samples, including the undoped reference one, dependences of the logarithm of specific rate of reaction $\ln W$ vs $1/T$ exhibit, upon increasing the temperature, an inflexion point at 610 K. On subsequent lowering the temperature the dependence of $\ln W$ remains unchanged for the reference sample and the tellurium-doped one whereas it becomes linear in the whole studied temperature range for both tin-doped and antimony-doped samples. *In situ* Mossbauer measurements show Sn^{4+} and Sb^{5+} ions to be reduced upon the dehydration process to Sn^{2+} and Sb^{3+} while tellurium preserves its +4 valence state. No one of surface-located Sn^{2+} , Sb^{3+} and Te^{4+} isoelectronic cations significantly affects the activation energy of reaction. This can be accounted for by the location of these cations on low co-ordination surface sites prohibiting them from bonding to OH groups that are presumed to be part of active centers.